



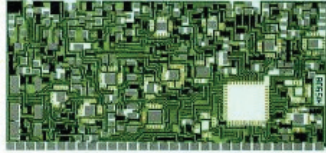
機能性セラミックス材料のXAFS評価

株式会社ノリタケカンパニーリミテド
開発・技術本部 研究開発センター

高橋 洋祐

開発背景

Noritake



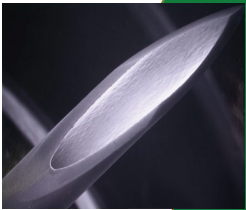
セラミック・マテリアル
事業

エンジニアリング
事業

工業機材
事業

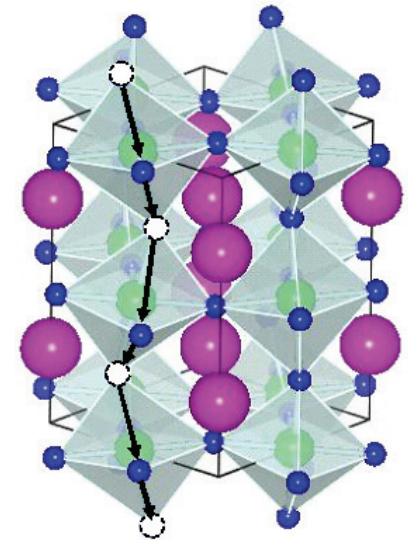
食器事業

セラミックス
関連技術



機能性セラミックス材料(プロセス)

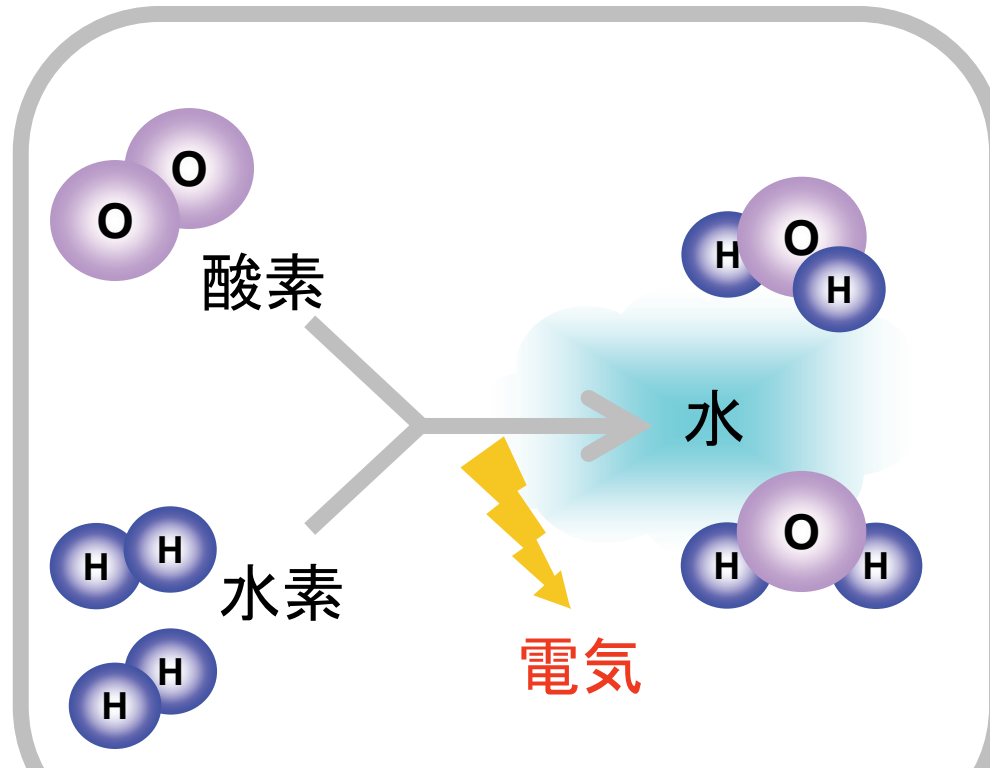
- 電子伝導
 - イオン伝導
 - 絶縁
 - 接合性
 - 多孔体
- 等



次世代技術
(燃料電池等)に活用展開

燃料電池とは？

Noritake



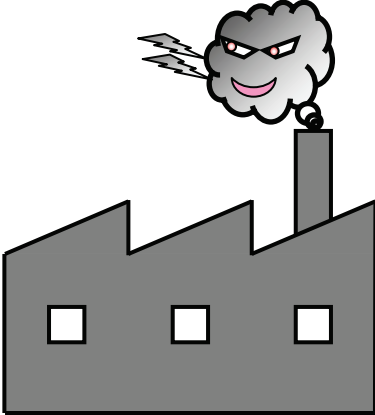

水素 + 酸素 ⇒ 電気 + 水

☆ 高効率な発電 CO₂削減

☆ 分散型電源

燃料電池が期待される理由

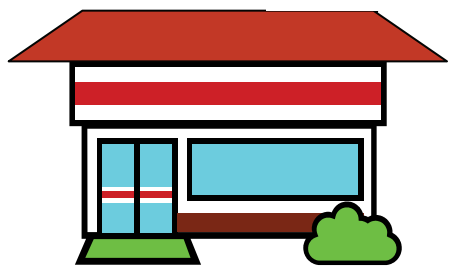
Noritake

	火力発電所	燃料電池
方式		 原子力発電を上回る効率
発電効率	40～50%	50～70%

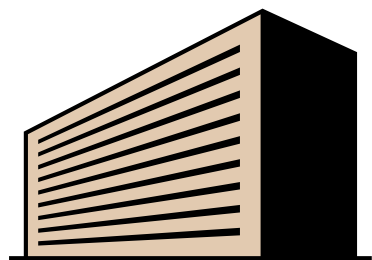
多様な燃料利用

燃料電池 (SOFC) 構成イメージ

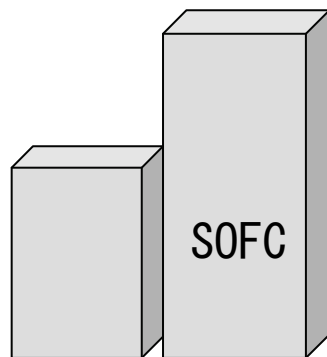
Noritake



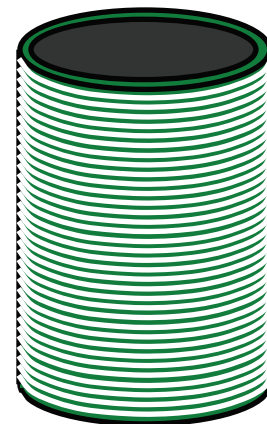
家庭(1kW)



集合ビル(10kW)



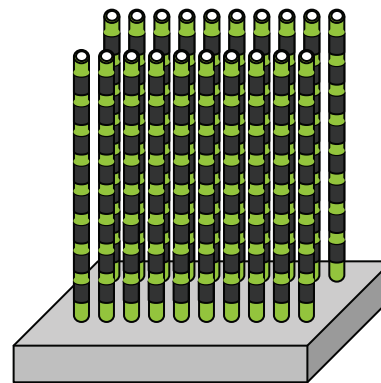
発電ユニット



平板スタック



平板セル



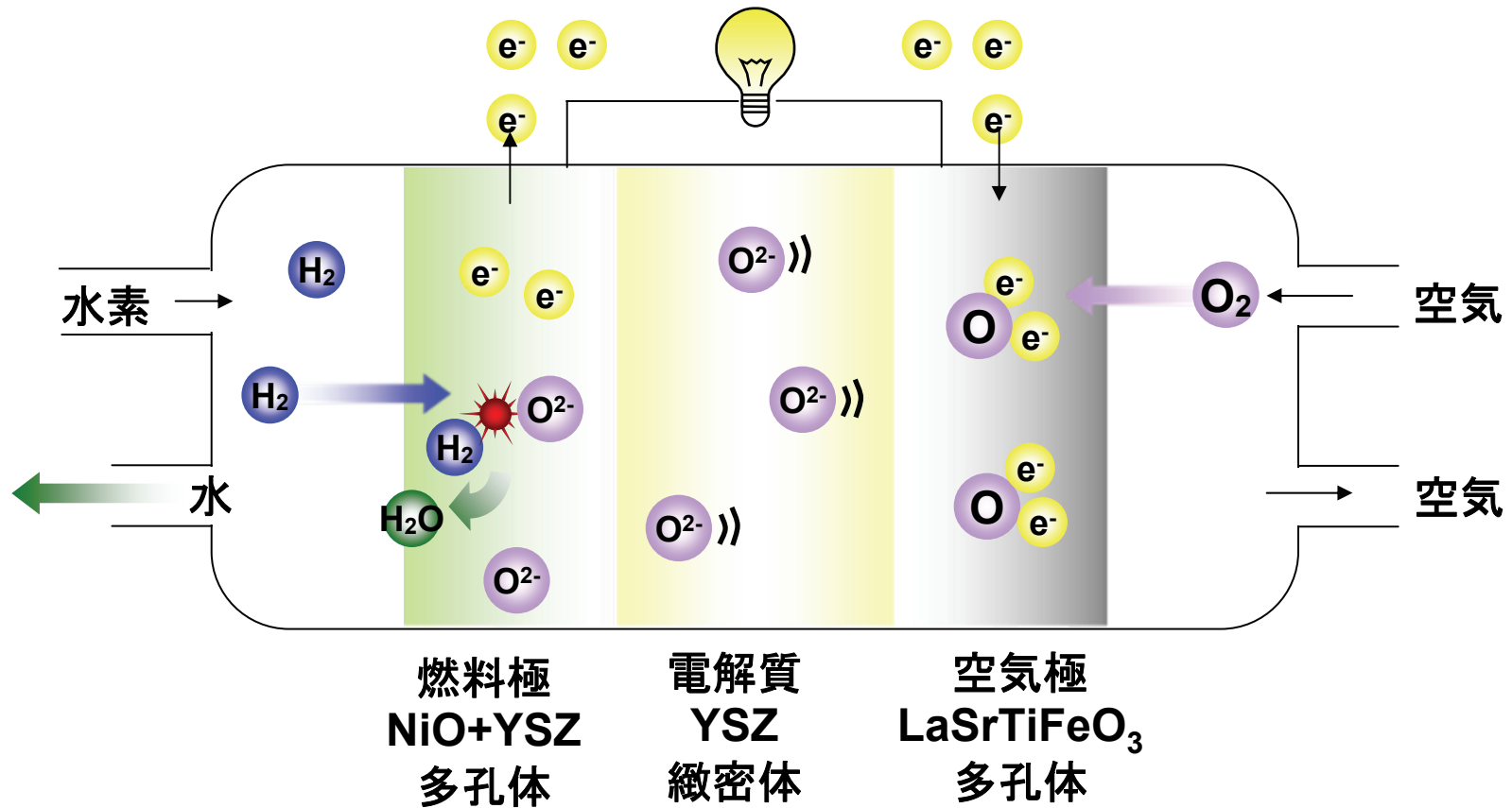
円筒スタック



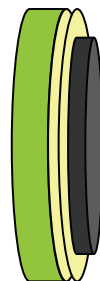
円筒セル

燃料電池 (SOFC) の構成

Noritake

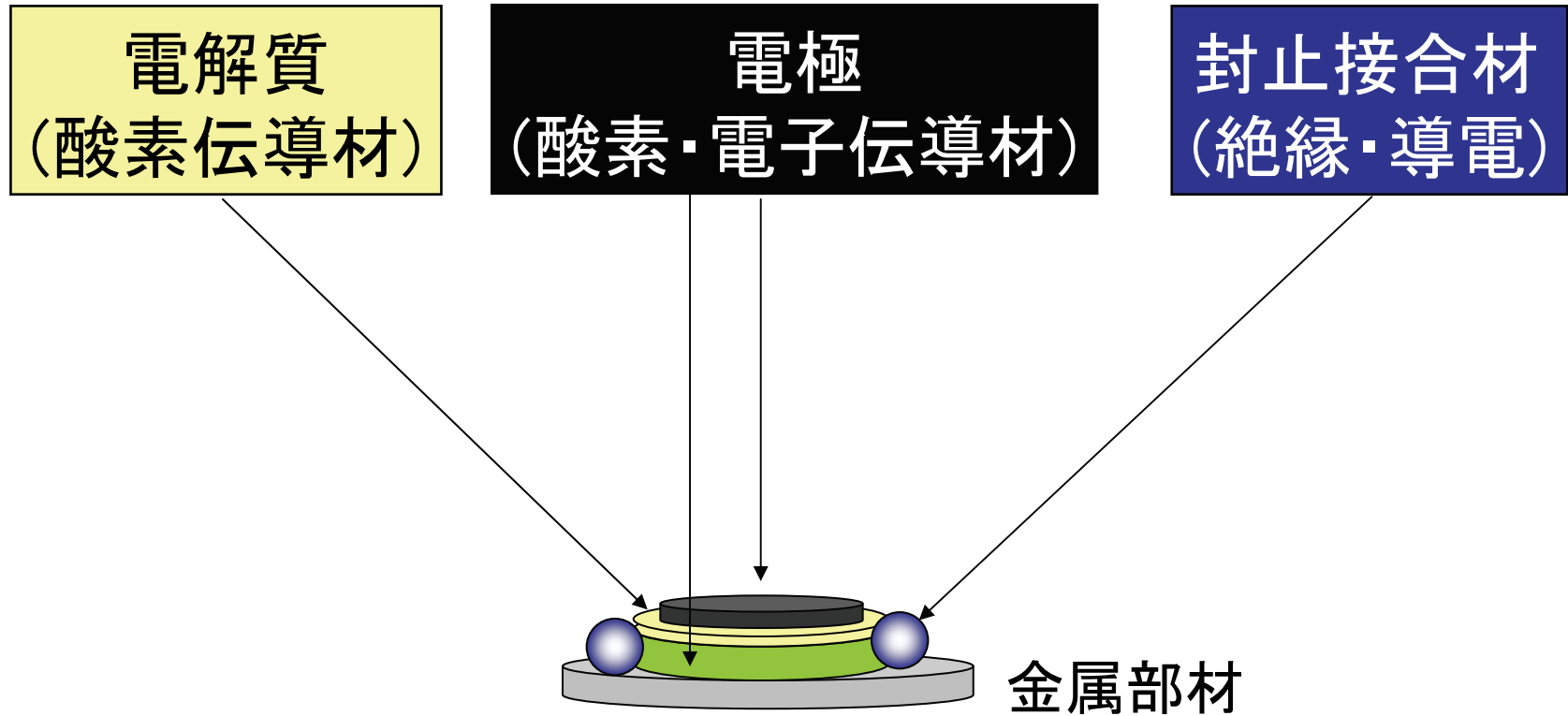


例：平板セル



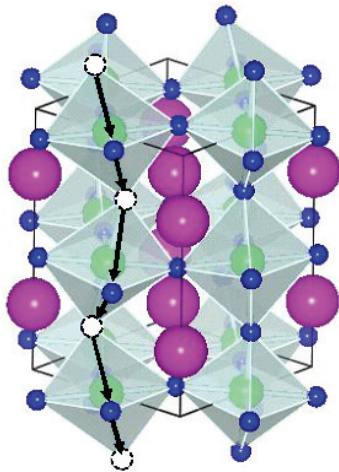
SOFCCセルおよび周辺材料

Noritake



電解質・電極

- ・ペロブスカイト、
ジルコニア、セリア等
高耐久 + 低価格
- ・ペースト設計技術



特殊ペロブスカイト

連携
評価

封止接合材

- ・高熱膨張 ($8 \sim 19 \times 10^{-6}$)
- ・高耐熱性 ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$)
- ・濡れ制御
- ・絶縁 導電

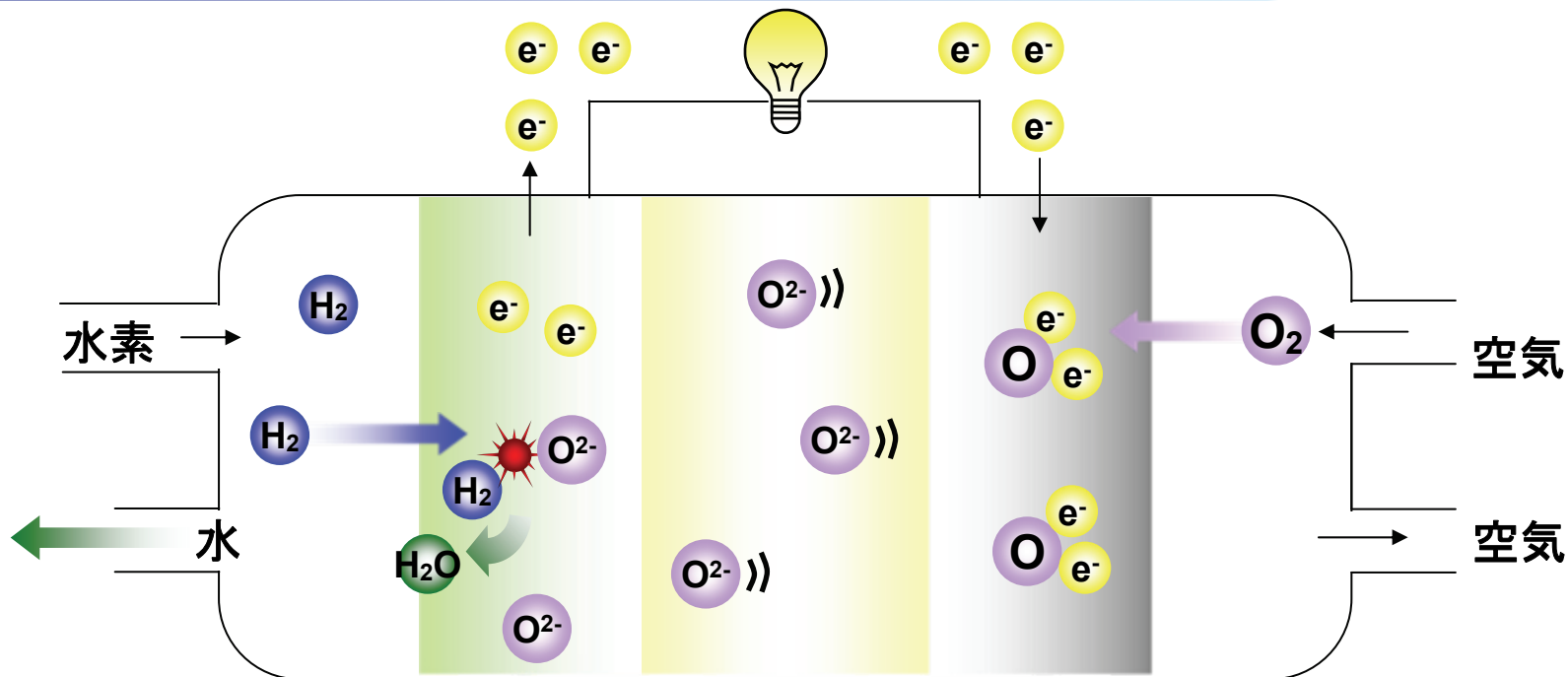


封止
ガラス
セル

高温濡れ接合評価

電解質・電極用材料

Noritake



材料特性

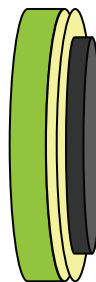
高イオン伝導

酸化還元 安定性

低反応性

燃料極 $NiO+YSZ$ 多孔体
電解質 YSZ 緻密体
空気極 $LaSrTiFeO_3$ 多孔体

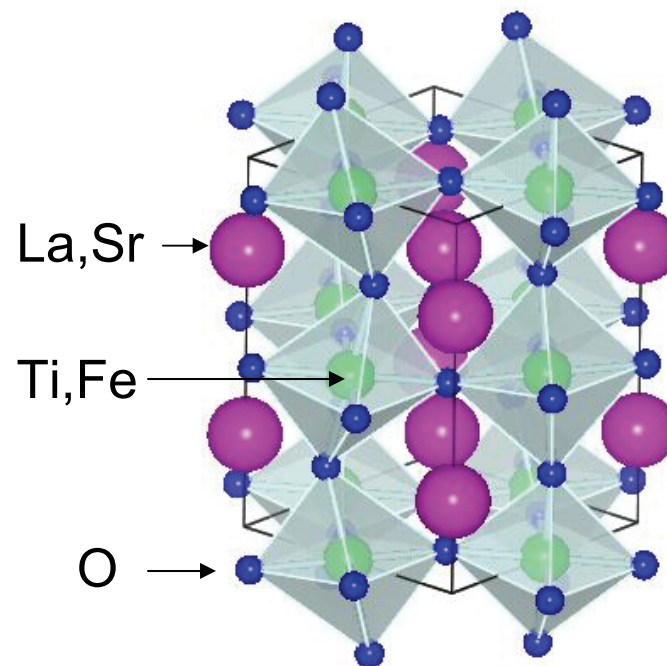
例：平板セル



例) ノリタケ材料



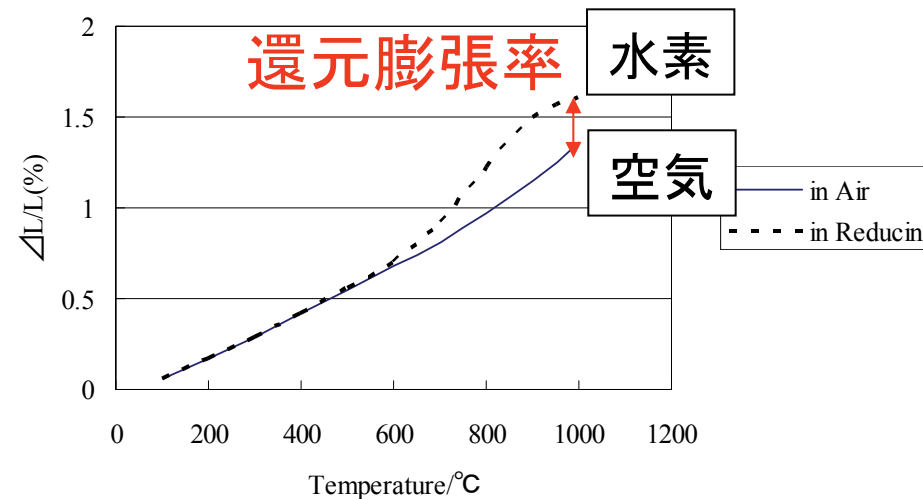
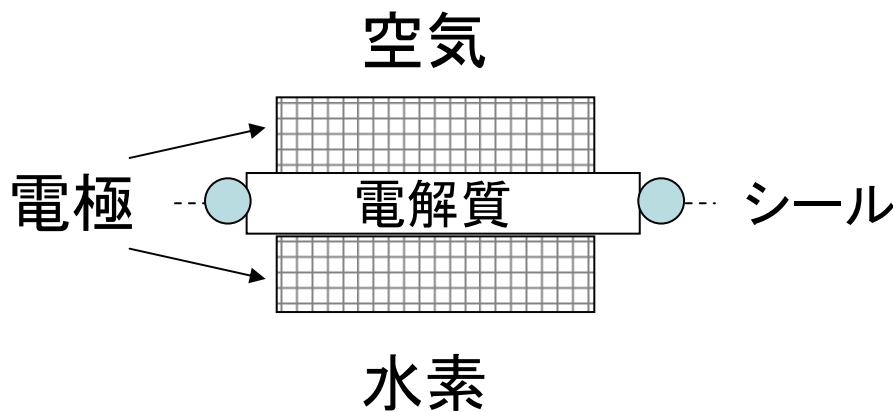
価数バランスで性能変化



- ・元素、組成比で伝導・耐久性能が大きく変化

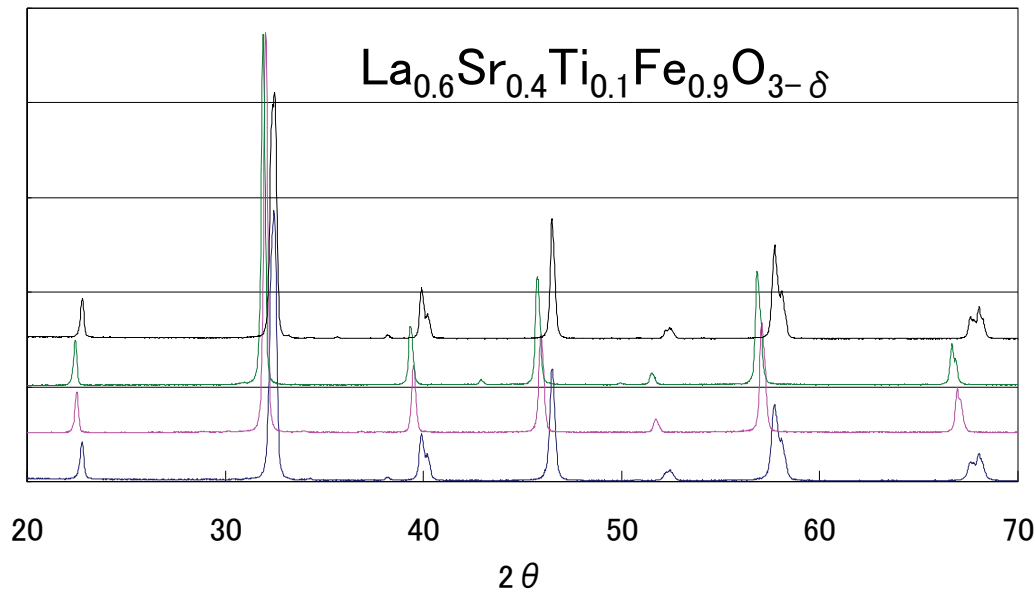
空氣極材料例

材料	耐久性 (還元膨張率)	電解質 反応温度
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	◎ (0.1%)	1400°C
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	○ (0.4%)	1300°C
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (汎用)	× (>1%)	1100°C



In situ XRD 解析

Noritake



Air 25°C(降温後)
H₂+N₂ 1000°C
Air 1000°C
Air 25°C(昇温前)

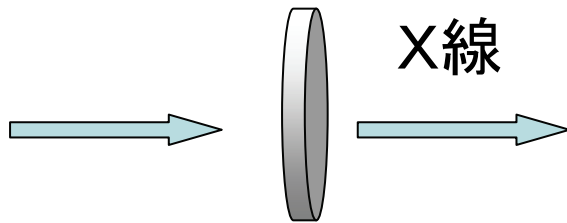
	Dilatometer 還元膨張率(マクロ)	結晶格子体積 還元膨張率(ミクロ)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	0.40	0.27
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	0.10	0.13

原子レベルの挙動解析が必要⇒XAFSへ

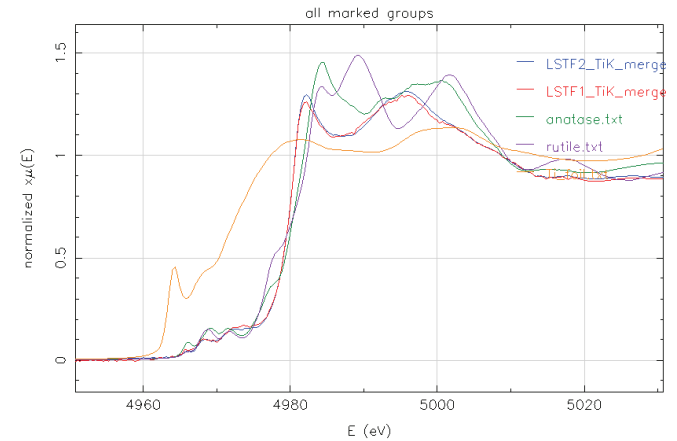
LaSrTiFeO_{3-δ} 空気極材料を
in situ XAFS評価して、
耐久性に関わる材料挙動(還元膨張)を解明する。

XAFS評価

XAFS



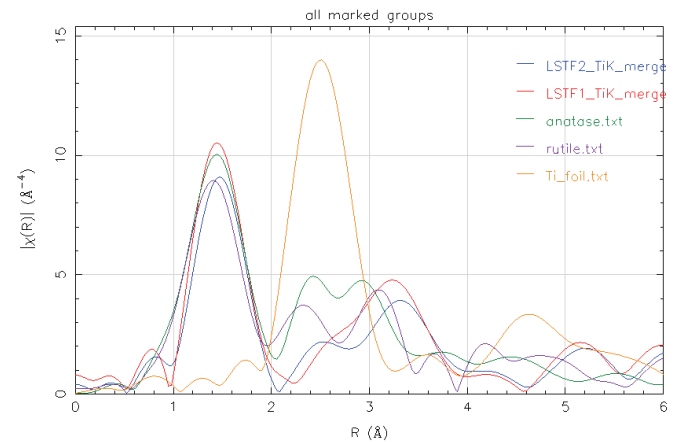
- ・価数
- ・原子結合
- ・酸素欠陥



XANES



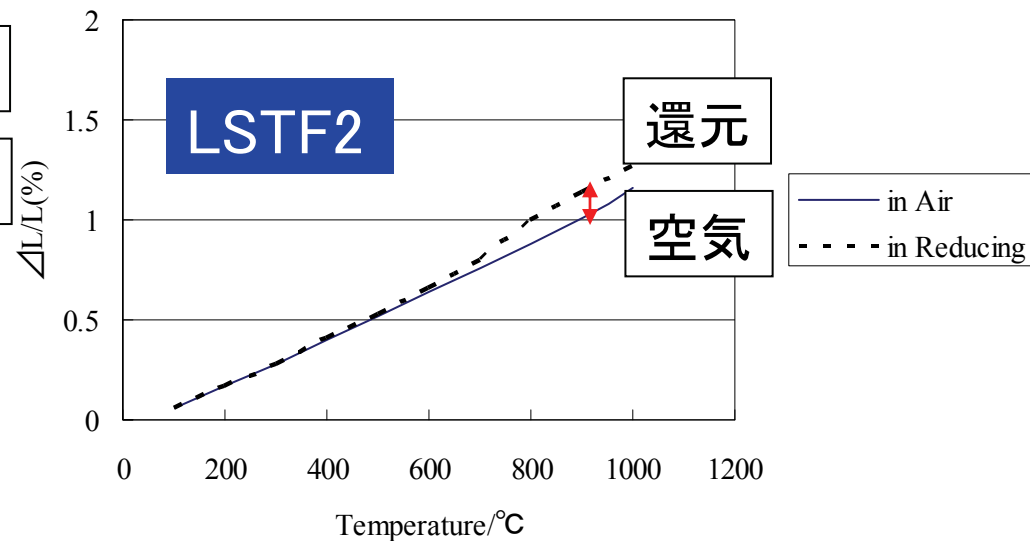
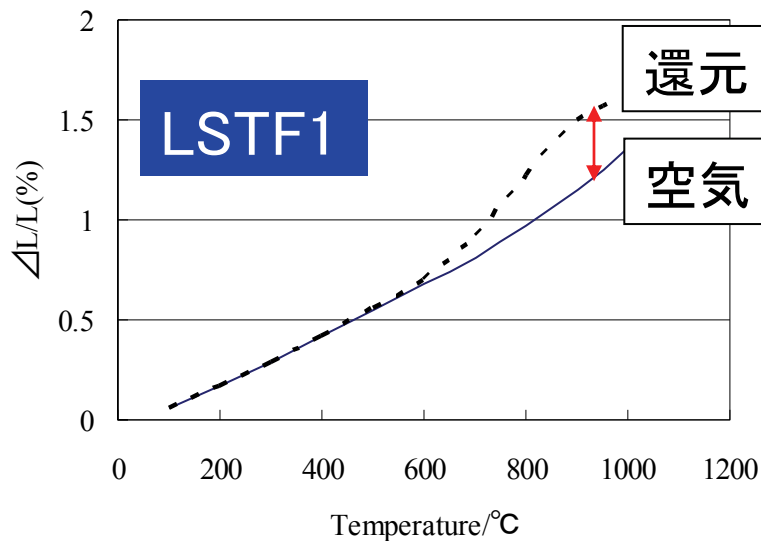
SPring-8



動径分布

評価材料

評価材料	還元 膨張率 (%)	イオン伝導 σ_i (S/cm)	電子伝導 σ_e (S/cm)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF1)	0.40	0.47	120
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF2)	0.10	0.07	21

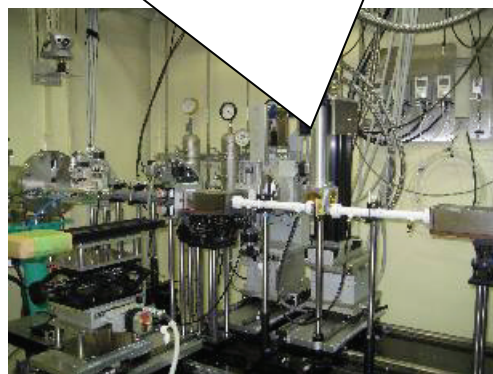
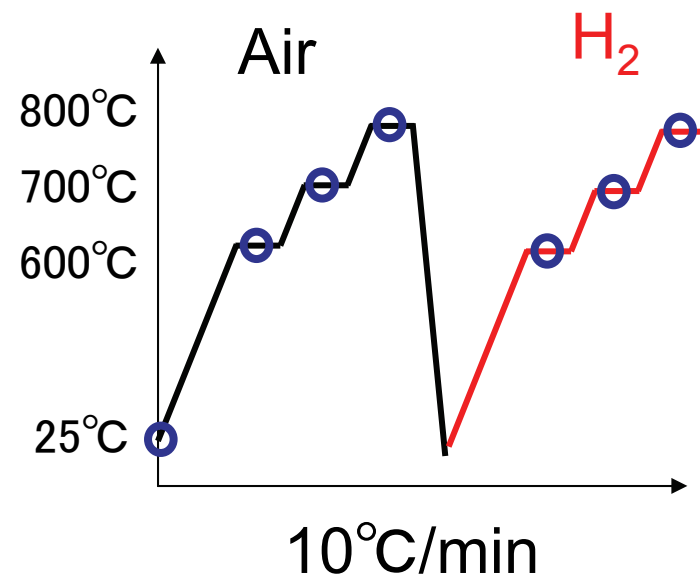
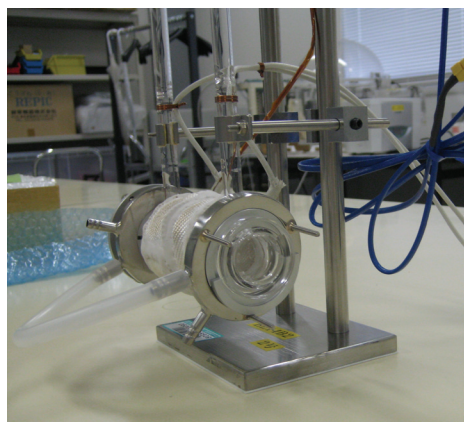
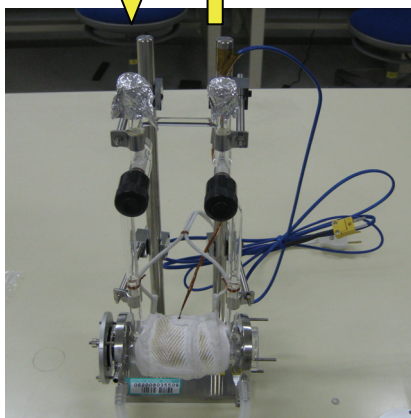


in situ XAFS評価

Noritake

SPring-8 BL-14B2

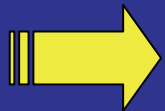
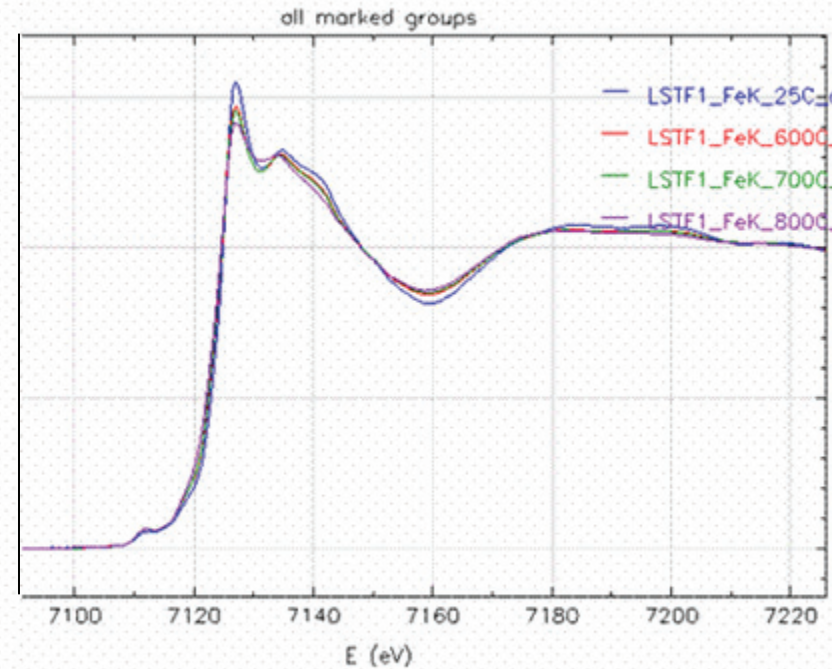
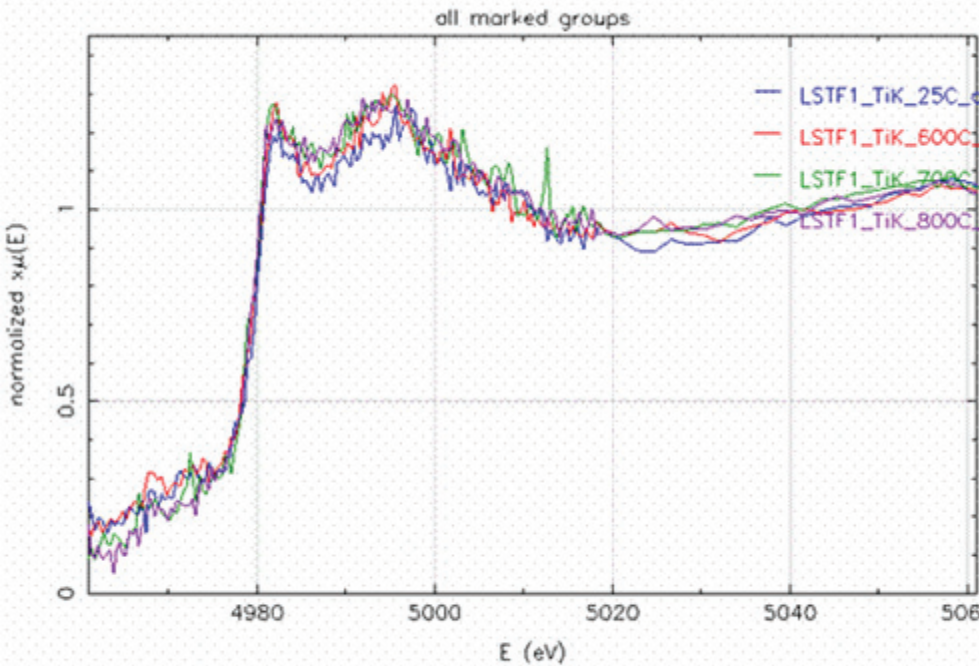
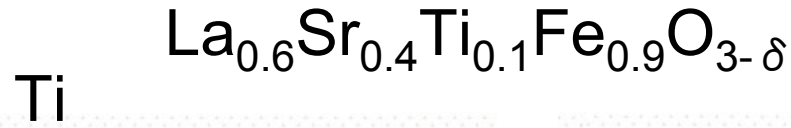
↓ ↑ ガスフロー(Air、H₂)



ガス供給装置

結果：耐熱性 (Air)

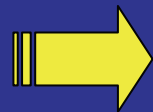
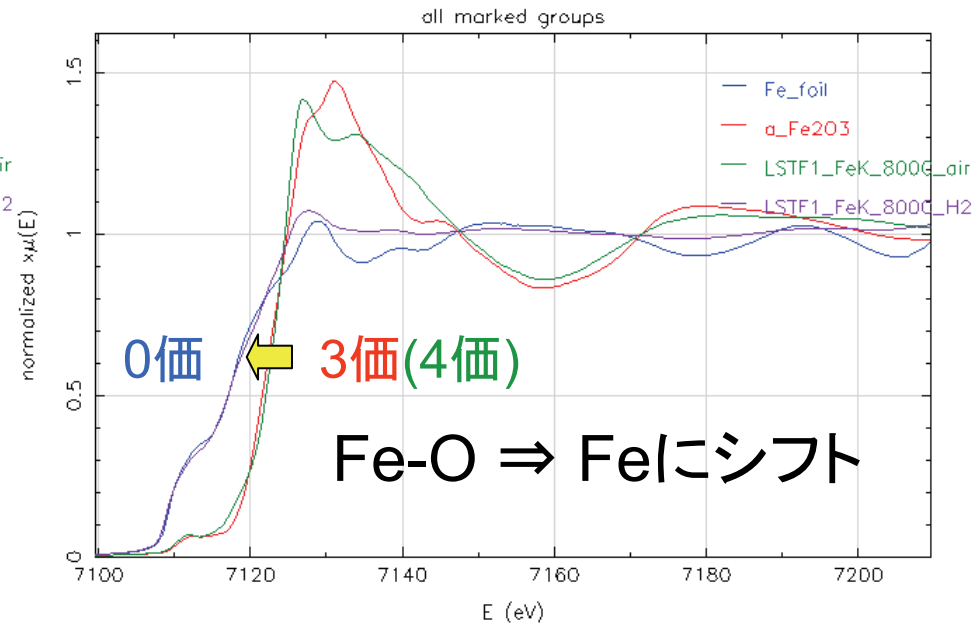
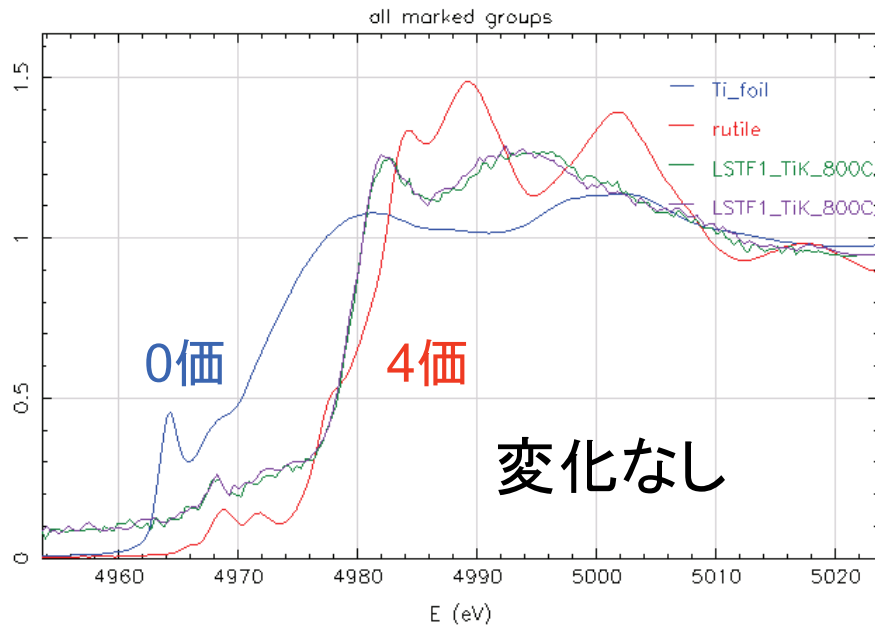
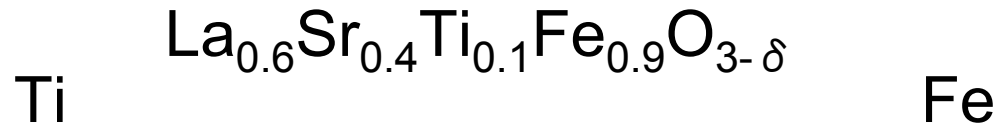
Noritake



SOFC作動温度(600~800°C)で変化しない

結果：800°C H₂雰囲気

Noritake

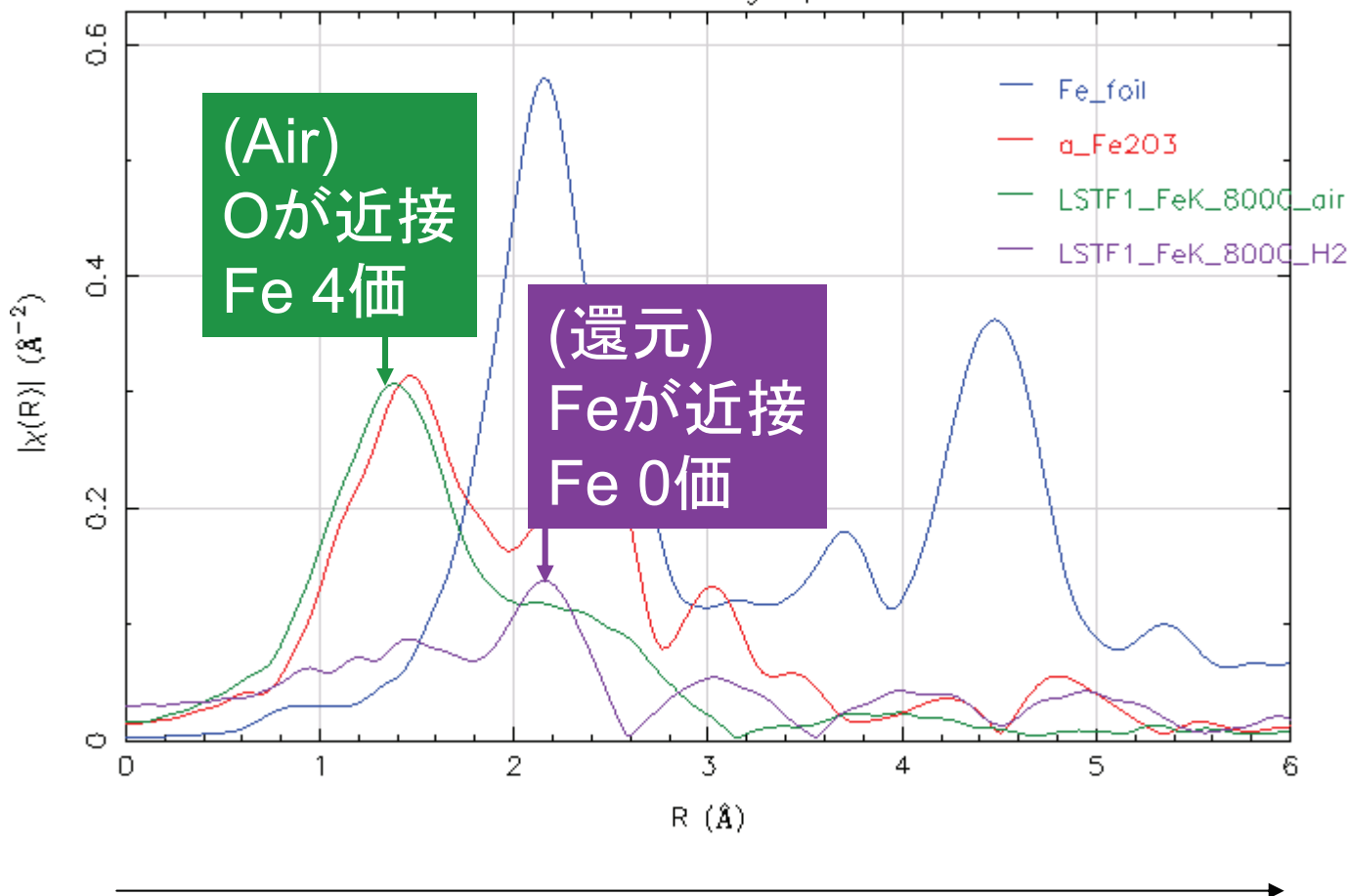


還元雰囲気、Fe近接状態が変化

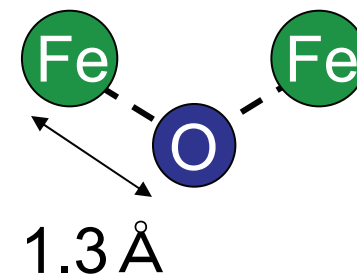
検証：雰囲気の影響



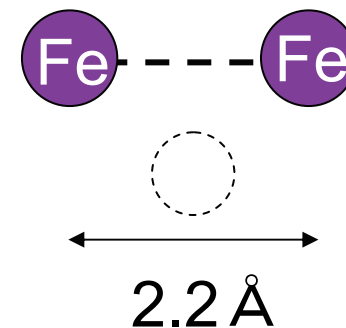
all marked groups



(Air)



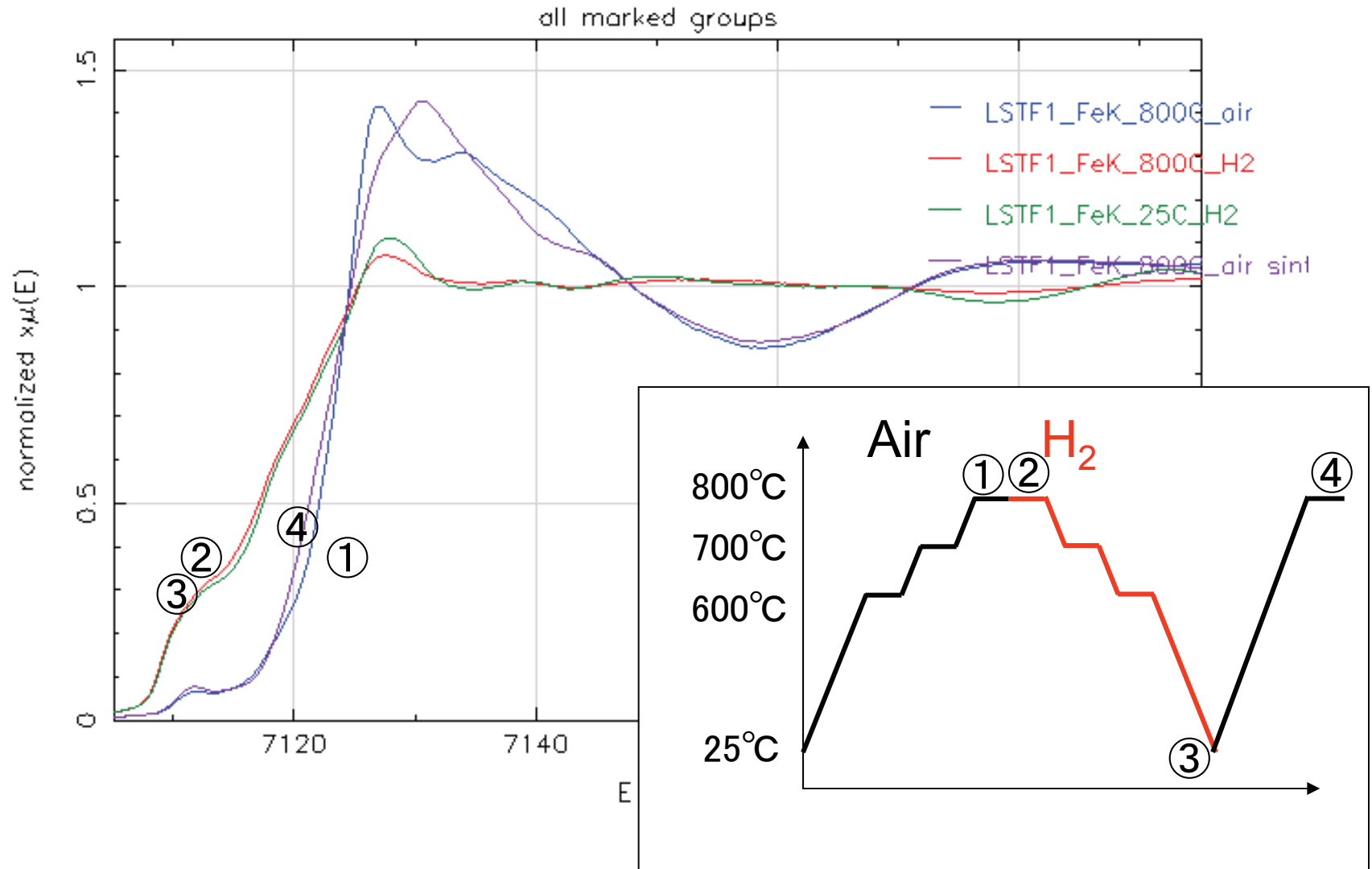
(還元)



Fe原子からの距離

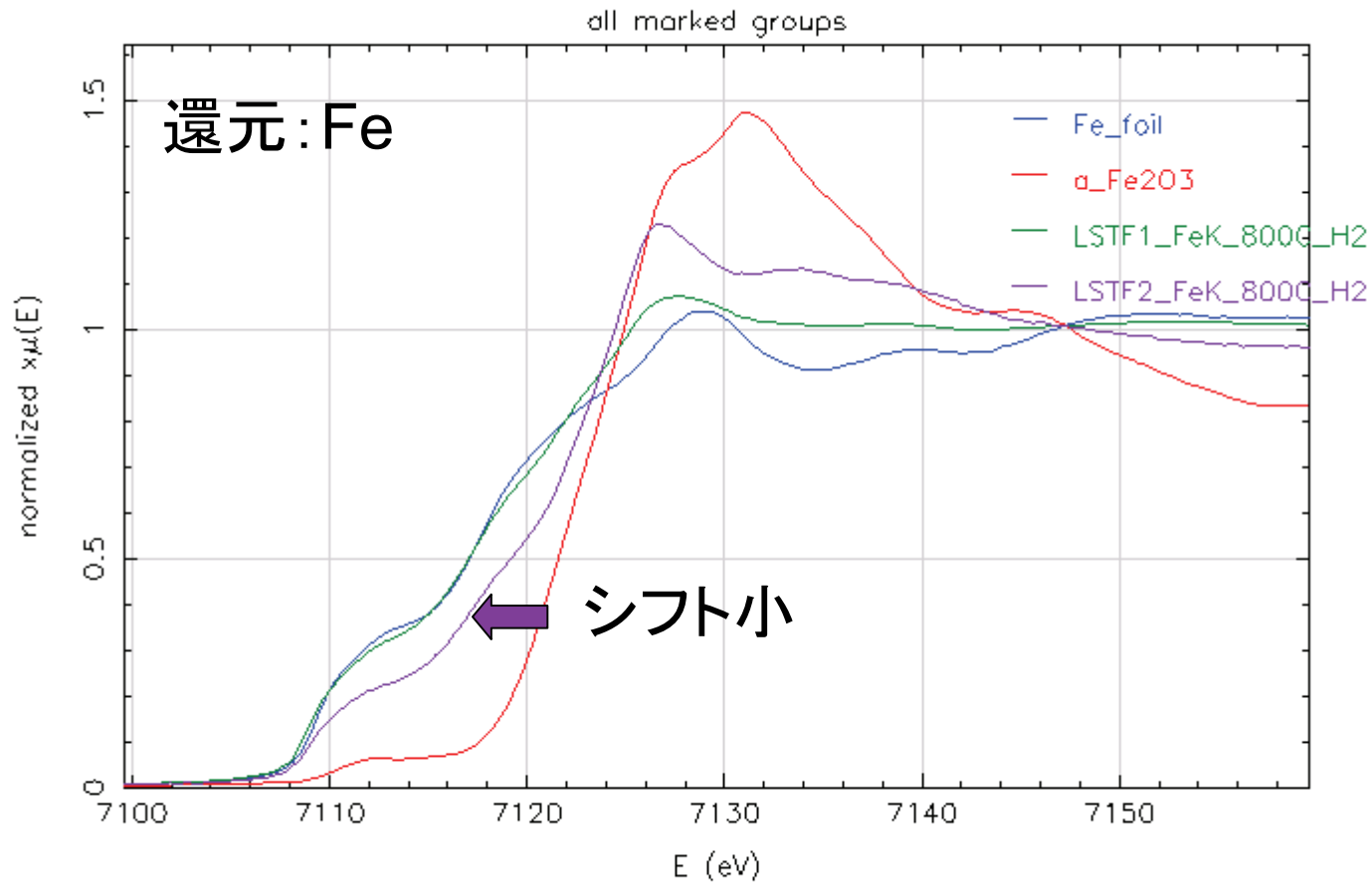
検証：欠陥は修復するか？

Noritake



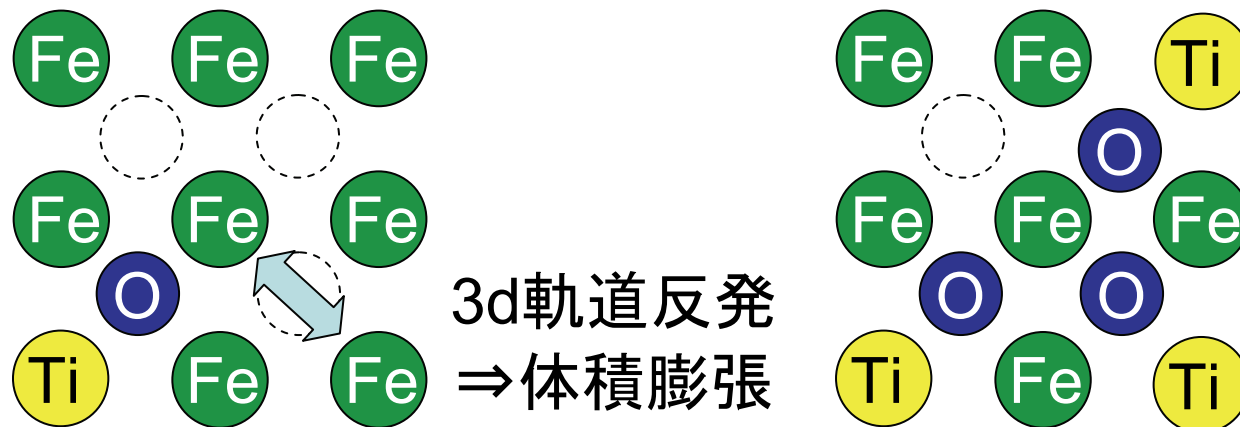
組成の影響 (Ti 多くなると?)

Noritake



LSTF材料解析まとめ

Noritake



1. Fe近接の酸素欠陥(量)に還元膨張依存

2. Tiが骨格=>耐久性

3. 酸素欠陥の可逆性がある

LaSrTiFeO_{3-δ} 空気極材料は、
還元雰囲気ではFe近傍の原子状態が変化する。
Tiは変化せず耐久性を高める(還元膨張低下)
骨格の役割。

⇒ in situ XAFS 有効な評価解析のツール

謝辞

Noritake

本研究を進めるにあたり、
財団法人高輝度光科学研究センター様
九州大学 西堀麻衣子 先生の
多大なるご協力を賜りました。
深く御礼申し上げます。

お問合せ

Noritake

株式会社ノリタケカンパニーリミテド
開発・技術本部 研究開発センター
機能材料グループ
高橋 洋祐

TEL:0561-34-6215

E-mail : yosuke-takahashi@n.noritake.co.jp